

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-215846

⑬ Int. Cl.⁴

C 08 L 27/06

識別記号

LEZ
LEV

庁内整理番号

7445-4J
7445-4J

⑭ 公開 平成1年(1989)8月29日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 塩化ビニル系樹脂組成物

⑯ 特 願 昭63-41022

⑰ 出 願 昭63(1988)2月24日

⑱ 発 明 者 岸 田 一 夫

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社内

⑲ 発 明 者 北 井 潔 一

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社内

⑲ 発 明 者 兼 田 正 弘

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社内

⑳ 出 願 人 三菱レイヨン株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番19号

㉑ 代 理 人 弁理士 吉沢 敏夫

明 細 書

1. 発明の名称

塩化ビニル系樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

少なくとも80重量%が塩化ビニル単位から構成される塩化ビニル(共)重合体(I)100重量部に対し、少なくとも60重量%がメチルメタクリレート単位から構成されるメチルメタクリレート(共)重合体(A)85~99重量部の存在下に、少なくとも1種のアクリル酸エステル(B)1~15重量部を(A)および(B)成分の合計量が100重量部となるように重合して得られる二段重合体(II)0.05~25重量部を配合してなる塩化ビニル系樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は塩化ビニル樹脂に対する分散性が良好な特定の二段重合体を加工助剤として配合した塩化ビニル系樹脂組成物に関する。

(1)

(従来の技術)

塩化ビニル樹脂は物理的および化学的に優れた特性を有するためフィルム、シート、ボトル等の硬質製品に、あるいは床材料、電線被覆等の軟質製品の用途分野において広く用いられているが、加工性に劣るという欠点を有している。

かかる塩化ビニル樹脂の加工性を改良する方法として、例えば優位量のメチルメタクリレートと劣位量のアルキルアクリレートとからなる共重合体成分(A)の優位量とポリメチルメタクリレート成分(B)の劣位量を成分(A)、成分(B)の順に、もしくは成分(B)、成分(A)の順に重合して得られる二段重合体を加工助剤として塩化ビニル樹脂に配合した塩化ビニル系樹脂組成物が特公昭52-1745号公報、特公昭52-1746号公報、特公昭53-2898号公報等に提案されている。

(発明が解決しようとする問題点)

しかるに上記提案される樹脂組成物は塩化ビニル樹脂が有する特性を低下させず、塩化ビニ

(2)

ル樹脂のゲル化を促進し加工性の優れた樹脂組成物であり、これから得られる成形品の表面状態、透明性および2次加工性を優れたものとすることができるものの、軟質塩化ビニル樹脂系配合にブレンドした場合、ブレンド工程、例えば特にヘンシエルミキサの混合中に分散不良を起こし、得られる成形品の表面に未ゲル化物が発生し、又光沢の欠如が起こり、成形品の表面特性が劣り好ましくない欠点を有する。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは、上記問題点を解決すべく鋭意検討した結果、特定組成割合の二段重合体を加工助剤として塩化ビニル樹脂に特定量配合することにより、ゲル化速度が速く、カレンダーリング時の離型性が良好で、加工前のブレンド工程で、分散不良を起こさず硬質および軟質塩化ビニル樹脂系配合共に成形加工性が優れ、これからの成形品も良好な透明性と表面状態を有する塩化ビニル系樹脂組成物とし得ることを見出し本発明に到達した。

(3)

また本発明における二段重合体(II)は上述したメチルメタクリレート(共)重合体(A)の存在下に(B)成分を順次重合して得られる二段重合体である。以下に二段重合体(II)について詳述する。

メチルメタクリレート(共)重合体(A)はポリメチルメタクリレートあるいはメチルメタクリレートおよび40重量%までのこれと共重合可能な他の単量体との共重合体である。共重合可能な他の単量体としてはエチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレートおよびベンジルメタクリレート等のようなメチルメタクリレート以外のメタクリル酸エステル；エチルアクリレート、ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレートおよびベンジルアクリレート等のようなアクリル酸エステル；スチレン、 α -メチルスチレンおよびビニルトルエン等のような芳香族ビニ

(5)

すなわち本発明は、少なくとも80重量%が塩化ビニル単位から構成される塩化ビニル(共)重合体(I)100重量部に対し、少なくとも60重量%がメチルメタクリレート単位から構成されるメチルメタクリレート(共)重合体(A)85~99重量部の存在下に、少なくとも1種のアクリル酸エステル(B)1~15重量部を(A)および(B)成分の合計量が100重量部となるように重合して得られる二段重合体(II)0.05~25重量部を配合してなる塩化ビニル系樹脂組成物である。

本発明における塩化ビニル(共)重合体(I)とは塩化ビニル単独重合体あるいは塩化ビニルおよび20重量%までのこれと共重合可能な他の単量体との共重合体であり、これら重合体および共重合体は単独で、あるいは2種以上混合して用いることができる。共重合可能な他の単量体としては、例えば酢酸ビニル、エチレン、プロピレン、スチレン、アルキル(メタ)アクリレート等が用いられる。

(4)

ル化合物；アクリロニトリルおよびメタクリロニトリル等のようなシアン化ビニル化合物および酢酸ビニルのようなビニルエステル等が挙げられ、これらは最終目的に応じて1種あるいは2種以上組合せて用いることができる。なお共重合可能な他の単量体の共重合量が40重量%を超える場合には(A)成分としての本来の加工特性に及ぼす効果が認められない他に、成形品の表面光沢の欠如等が見られ好ましくない。

また(A)成分の構成成分としてジビニルベンゼン、アリルメタクリレート等の多官能性単量体を使用してもよく、その使用量は2.0重量%以下が好ましい。

二段重合体(II)100重量部中の(A)成分の組成割合は85~99重量部、好ましくは85~97重量部である。この組成割合が85重量部未満では塩化ビニル樹脂との分散性が損なわれると共に、加工性の改良効果も小さいものとなる。また99重量部を超える場合には未ゲル化物が発生し、成形品の表面特性が劣る傾向に

(6)

ある。

さらに二段重合体(II)を構成する(B)成分はアクリル酸エステル少なくとも1種であり、アクリル酸エステルを単独で、または2種以上混合して用いるものである。本発明においては(B)成分の単量体としてアクリル酸エステルのみを単独で、または2種以上混合して特定量使用することの特徴の一つとするものであり、これにより驚くべきことには従来(B)成分としてメチルメタクリレートを含まず、アクリル酸エステルのみを特定量以上使用して得た二段重合体の場合に塩化ビニル樹脂のゲル化の程度が劣り、かつ透明性も低下したものが改良され本発明の目的とする効果が得られるものである。

本発明における上記(B)成分を構成するアクリル酸エステルとしてはエチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレートおよびベンジルアクリレート等が挙げられる。

二段重合体(II) 100重量部中の(B)成分の
(7)

より二段構造を形成させるには二段目の重合時に乳化剤を新たに添加せず重合を進め(B)成分の単独重合体の形成を実質的に抑えることが望ましい。

なお、乳化剤としては公知のものを用いることができ、例えば脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ジアルキルスルフォコハク酸塩等のアニオン性界面活性剤、またポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル等のノニオン性界面活性剤、さらにアルキルアミン塩等のカチオン性界面活性剤を使用することができる。これらの界面活性剤は単独で、または併用して使用することができる。

また、重合開始剤としては水溶性、油溶性の単独系または酸化還元系のものであればよく、例えば通常の過硫酸塩などの無機開始剤、または有機過酸化物、アゾ化合物等を単独で用いる

(9)

割合は1~15重量部、好ましくは3~15重量部である。この組成割合が1重量部未満では塩化ビニル樹脂の加工時のゲル化促進効果が小さく、またカレンダーリング時の離型性が劣り優れた加工性を十分に発揮できず、また軟質塩化ビニル樹脂系配合にブレンドした場合、分散不良を起こし好ましくない。また15重量部を超える場合には得られる樹脂組成物を用いてフィルム等に成形した場合フィルムの光沢が欠如する等品質上難点があり、また重合後の凝固、脱水、乾燥等の後工程で二次凝集が起こりやすくなり生産性の面で問題があり好ましくない。

本発明における二段重合体(II)は上記メチルメタクリレート(共)重合体(A)の存在下に(B)成分を順次重合することにより容易に得られるものである。重合方法としては、例えば乳化重合法、懸濁重合法、塊状重合法等を適宜用いることができ、この中でも乳化重合法の適用が好ましいものである。

二段重合体(II)の製造に際して乳化重合法に
(8)

か、あるいは上記化合物と亜硫酸塩、亜硫酸水素、チオ硫酸塩、第一金属塩、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート等を組合わせ、レドックス系開始剤として用いることもできる。開始剤として好ましい過硫酸塩は過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等であり、また有機過酸化物としては、 α -ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル等である。

二段重合体(II)の還元粘度は特に規制しなくとも本発明の効果を損うことはないが、連鎖移動剤の使用、重合温度の調整等で任意に調整可能である。

本発明における二段重合体(II)を、例えば乳化重合法により得る場合には乳化重合終了後得られたエマルジョンラテックスを冷却し、しかる後塩化アルミニウム等の電解質により凝析、固化し、さらに濾過、洗浄、乾燥して得ることができる。

(10)

本発明の塩化ビニル系樹脂組成物は上記塩化ビニル(共)重合体(I)100重量部に対し、上述した如き構成からなる二段重合体(II)を0.05~25重量部、好ましくは0.05~15重量部配合してなるものであり、この配合割合が上記範囲を外れる場合には加工性の改良効果が小さく、またこの組成物を用いフィルム等に成形した場合に光沢の欠如等が生じ品質上好ましくない。

本発明の塩化ビニル系樹脂組成物は所定量の上記塩化ビニル(共)重合体(I)と二段重合体(II)を例えばヘンシエルミキサー、リボンブレンダー等で混合したものを押出機、ミキシングロール等により混練成形加工することによって得ることができる。

なお本発明の塩化ビニル系樹脂組成物には必要に応じて、有機錫化合物、金属石鹸類として鉛系、バリウム系、亜鉛系、その他エポキシ系化合物等の安定剤、ステアリン酸エステルワックス、パラフィンワックス、ステアシルアルコ

(11)

- ◎：付着しない
- ：ほとんど付着しない
- △：やや付着する
- ×：かなり付着する

軟質分散性：

6インチロールを用い、混練温度160℃、ロール間隔1mm、試料100gにて混練を5分間行い、その試料を170℃で5分間プレスし、得られた厚み2mmの試料を用いて軟質分散性を判定した。判定表示は次の通りである。

- ◎：良好
- ：やや良好
- △：やや不良
- ×：不良

テストロールへの付着性：

6インチロールを用い、混練温度190℃、ロール間隔1mm、試料100gにて混練を5分間行い、離型性を判定した。判定表示は次の通りである。

(13)

ール等の滑剤、フタル酸エステル類、リン酸エステル類、脂肪酸エステル類、エポキシ系等の可塑剤、ABS樹脂、MBS樹脂等の耐衝撃性改良剤、カーボンブラック、酸化チタン等の着色剤、炭酸カルシウム、アスベスト等の充填剤、炭酸アンモニウム、重炭酸ソーダ等の無機発泡剤、ニトロ系発泡剤、スルホヒドライド系発泡剤、アゾ系発泡剤等の有機発泡剤を配合してもよい。

(実施例)

以下実施例により本発明を具体的に説明する。各実施例、比較例中「部」とあるのは「重量部」を示す。また物性の評価法は下記の方法によつた。

器壁への付着性：

軟質分散性テストを行った配合のものを用い、140℃までヘンシエルミキサーで昇温し、器壁への付着性を判定した。判定表示は次の通りである。

(12)

- ◎：付着しない
- ：ほとんど付着しない
- △：やや付着する
- ×：かなり付着する

光沢：

軟質分散性テストに供した厚み2mmの試料の表面の光沢を肉眼判定した。判定表示は次の通りである。

- ◎：良好
- ：やや良好
- △：やや不良
- ×：不良

透明性：

軟質分散性テストに供した厚み2mmの試料をJIS K-6715により積分球ヘイズメーターを用い全光線透過率および曇価を測定した。

ゲル化特性：

温度170℃、回転数30 r. p. m.、試料充填量50g、予熱5分の条件でブラベンダー

(14)

プラスチックコーダーを用いて測定したときの最大トルク M_{\max} (kg-m) および M_{\max} に到るまでの時間 T_{\max} (分) を示した。 T_{\max} の値の小さい程ゲル化が速い。

二段重合体 (II-1) の製造:

攪拌機および還流冷却器付き反応容器に蒸留水 300 部、ジオクチルスルホコハク酸ソーダ 1.5 部、過硫酸アンモニウム 0.2 部を仕込んだ。次いで容器内を窒素にて置換した後、攪拌しながら反応容器内を 65℃ に昇温せしめてから (A) 成分としてメチルメタクリレート 80 部、ブチルアクリレート 15 部およびターシャリドデシルメルカプタン 0.05 部からなる混合物を仕込み、2 時間攪拌した。しかる後 (B) 成分としてブチルアクリレート 5 部を 30 分で滴下した。滴下終了後容器内を同温度でさらに 3 時間保持し反応を終了させ共重合体ラテックスを得た。得られた共重合体ラテックスを攪拌しながら 5% 硫酸マグネシウム水溶液に添加して生成した共重合体を沈殿せしめた。次いで沈殿した共重

(15)

に粉末状の二段重合体 (II-3) を得た。

二段重合体 (II-4) の製造:

二段重合体 (II-1) の製造において、(A) 成分として用いたメチルメタクリレート 80 部およびブチルアクリレート 15 部の代りにメチルメタクリレート 70 部およびエチルアクリレート 15 部を用い、且つ (B) 成分としてブチルアクリレート 15 部を用いる以外は二段重合体 (II-1) の製造と同じ条件で製造し、最終的に粉末状の二段重合体 (II-4) を得た。

比較重合体 (C-1) の製造:

攪拌機および還流冷却器付き反応容器に蒸留水 300 部、ジオクチルスルホコハク酸ソーダ 1.5 部、過硫酸アンモニウム 0.2 部を仕込んだ。次いで容器内を窒素にて置換した後、攪拌しながら反応容器内を 65℃ に昇温せしめてからメチルメタクリレート 85 部、エチルアクリレート 15 部およびターシャリドデシルメルカプタン 0.1 部からなる混合物を仕込み、2 時間攪拌しながら重合した。得られた共重合体ラテック

(17)

合体を分取した後洗浄、脱水、および乾燥の各処理を行ない粉末状の二段重合体 (II-1) を得た。

二段重合体 (II-2) の製造:

二段重合体 (II-1) の製造において、(A) 成分として用いた混合物の代りにメチルメタクリレート 80 部、エチルアクリレート 15 部およびターシャリドデシルメルカプタン 0.1 部を用い、且つ (B) 成分としてブチルアクリレート 5 部を用いる以外は二段重合体 (II-1) の製造と同じ条件で製造し、最終的に粉末状の二段重合体 (II-2) を得た。

二段重合体 (II-3) の製造:

二段重合体 (II-1) の製造において、(A) 成分として用いたメチルメタクリレート 80 部およびブチルアクリレート 15 部の代りにメチルメタクリレート 75 部およびエチルアクリレート 15 部を用い、且つ (B) 成分としてブチルアクリレート 10 部を用いる以外は二段重合体 (II-1) の製造と同じ条件で製造し、最終的

(16)

スを攪拌しながら 5% 硫酸マグネシウム水溶液に添加して生成した共重合体を沈殿せしめ、次いで沈殿した共重合体を分取した後洗浄、脱水および乾燥の各処理を行ない粉末状の比較重合体 (C-1) を得た。

比較重合体 (C-2) の製造:

二段重合体 (II-1) の製造において、(A) 成分として用いた混合物の代りにメチルメタクリレート 60 部、ブチルアクリレート 15 部およびターシャリドデシルメルカプタン 0.1 部を用い、且つ (B) 成分としてメチルメタクリレート 20 部およびブチルアクリレート 5 部を用いる以外は二段重合体 (II-1) の製造と同じ条件で製造し、最終的に粉末状の比較重合体 (C-2) を得た。

比較重合体 (C-3) の製造:

二段重合体 (II-1) の製造において、(A) 成分として用いた混合物の代りにメチルメタクリレート 70 部およびターシャリドデシルメルカプタン 0.1 部を用い、且つ (B) 成分としてメ

(18)

チルメタクリレート 10 部およびブチルアクリレート 20 部を用いる以外は二段重合体 (Ⅱ-1) の製造と同じ条件で製造し、最終的に粉末状の比較重合体 (C-3) を得た。

比較重合体 (C-4) の製造：

二段重合体 (Ⅱ-1) の製造において、(A) 成分として用いたメチルメタクリレート 80 部およびブチルアクリレート 15 部の代りにメチルメタクリレート 60 部およびエチルアクリレート 15 部を用い、且つ (B) 成分としてブチルアクリレート 25 部を用いる以外は二段重合体 (Ⅱ-1) の製造と同じ条件で製造し、最終的に粉末状の比較重合体 (C-4) を得た。

比較重合体 (C-5) の製造：

二段重合体 (Ⅱ-1) の製造において、(A) 成分として用いたメチルメタクリレート 80 部およびブチルアクリレート 15 部の代りにメチルメタクリレート 40 部およびエチルアクリレート 50 部を用い、且つ (B) 成分としてブチルアクリレート 10 部を用いる以外は二段重合体

(19)

定結果を表にまとめて示した。

実施例 5 ～ 8、比較例 7

二段重合体 (Ⅱ-1) を用い、その配合量を表に示すように種々変更する以外は実施例 1 と同じ条件で塩化ビニル系樹脂組成物を調製し各種試験に供した。これらの加工性の測定結果を表に併せて示した。

(21)

(Ⅱ-1) の製造と同じ条件で製造し、最終的に粉末状の比較重合体 (C-5) を得た。

実施例 1 ～ 4、比較例 1 ～ 6

上述した製造法によって得た二段重合体 (Ⅱ-1) ～ (Ⅱ-4) および比較重合体 (C-1) ～ (C-5) から選ばれた 1 種の重合体 3 部を平均重合度 715 のポリ塩化ビニル 100 部、ジブチル錫マレエート 2 部、エポキシ系安定化助剤 1.5 部、滑剤 0.5 部と共にヘンシエルミキサーにて混合し、内温 120℃にてブレンドを終了し、テストロールへの付着性、光沢、透明性およびゲル化特性の試験に供した。

また上記ヘンシエルミキサーにて混合する前の配合物にさらにジオクチルフタレート 40 部を加え、器壁への付着性、軟質分散性、光沢および透明性の試験に供した。

上記二段重合体または比較重合体を配合しない以外は同様の組成配合物についても同様の各種試験に供した。

上記の塩化ビニル系樹脂組成物の加工性の測

(20)

	配合した重合体		加工特性							
	種類	配合量 (部)	器壁への 付着性	軟質分散性	テストロール への付着性	光沢	全光線透過率 (%)	透明性 曇価 (%)	ゲル化特性 T max (分)	M max (kg-m)
実施例 1	(I-1)	3	◎	◎	◎	◎	88.5	6	0.25	530
" 2	(I-2)	"	"	"	"	"	87	6.4	"	540
" 3	(I-3)	"	"	"	"	"	"	6.2	0.3	530
" 4	(I-4)	"	"	"	○	"	86	6.8	"	525
比較例 1	—	—	○	○	"	△	84	6.5	1	500
" 2	(C-1)	3	△	×	△	◎	88	5.8	0.4	520
" 3	(C-2)	"	○	△	○	"	88.4	5.6	0.35	530
" 4	(C-3)	"	△	"	△	"	86	6.2	0.3	"
" 5	(C-4)	"	○	○	"	△	82	18	0.45	520
" 6	(C-5)	"	△	△	×	×	60	30	1	"
実施例 5	(I-1)	1	◎	◎	◎	◎	88.4	6	0.3	525
" 6	"	10	"	"	"	"	82	9	0.2	630
" 7	"	15	"	○	○	"	80.	10	"	800
" 8	"	25	"	"	"	○	78.4	16.5	"	900
比較例 7	"	30	◎	△	△	"	70	21	"	1000

(22)

(発 明 の 効 果)

以上詳述した通り、本発明の塩化ビニル系樹脂組成物は、従来のものに比べ、成形時の加工特性が格段に優れると共に、軟質塩化ビニル樹脂系配合でも分散不良を起こさず、組成物から得られた成形物は、良好な透明性と表面特性を有しており、その工業的価値は極めて大である。

特許出願人 三菱レイヨン株式会社
代理人 弁理士 吉 澤 敏 夫

(23)